

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-150056

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 B 23/00

E

L

G 0 3 C 1/22

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平6-113094

(22) 出願日 平成6年(1994)5月26日

(31) 優先権主張番号 072851

(32) 優先日 1993年5月26日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 072852

(32) 優先日 1993年5月26日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
アンド・カンパニーE. I. DU PONT DE NEMO  
URS AND COMPANYアメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ  
ントン、マーケット・ストリート 1007(72) 発明者 ディートリッヒ マックス ファブリシウ  
スアメリカ合衆国 28739 ノースカロライ  
ナ州 ヘンダーソンビル シルバー バイ  
ン ドライブ 305

(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外1名)

最終頁に続く

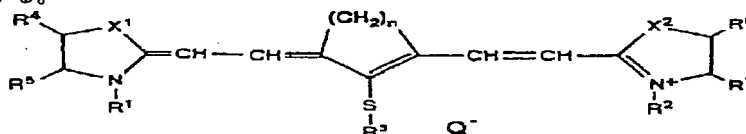
(54) 【発明の名称】 近赤外線染料および該染料を含む写真要素

(57) 【要約】

【目的】 医学的画像形成用レーザ類の使用を780～  
830nmの長波長近赤外線領域に拡大できるような光  
吸収特性に優れたハレーション防止層用染料類およびこ  
れを含有する写真要素を提供する。

【構成】 下記式で示される近赤外線吸収性チオ複素環  
式染料。また、該染料を吸収量含有させて写真要素とす  
る。

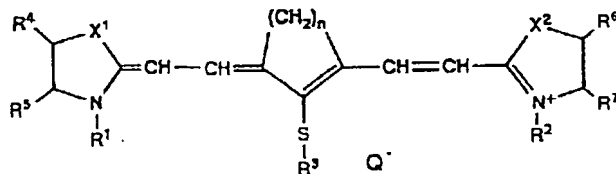
【化15】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の式：

## 【化1】



ただし、 $X^1$ 、 $X^2$  は、 $-CR^8 R^9 -$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^{10}-$ 、 $-CH=CH-$ または $-O-$ を独立

に表し、

$n$ は、2または3の整数であり、

$R^1$  および  $R^2$  は、炭素原子が1～10のアルキルまた

は炭素原子が1～10の置換アルキルを独立に表し、

$R^3$  は、アリール、置換アリール、および環中に5また

は6の炭素を含む複素環からなる群から選ばれる環を表

し、 $R^3$  がアリールまたは置換アリールである場合に  $n$

が2であることを条件とし、

$R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  および  $R^7$  は、水素、炭素原子が1～

10のアルキル、炭素原子が1～10の置換アルキルを

独立に表し、一体となった  $R^4$  と  $R^5$  または一体となっ

た  $R^6$  と  $R^7$  が脂肪族5または6員環、芳香族6員環、

芳香族10員環、置換芳香族6員環または置換芳香族1

0員環を形成するに必要な複素原子を表してもよく、

$R^8$ 、 $R^9$  は、炭素原子が1～10のアルキル、炭素原子

が1～10の置換アルキル、炭素原子が6～10のア

リール、炭素原子が6～10の置換アリールを独立に表

し、

$R^{10}$  は、炭素原子が1～10のアルキル、炭素原子が1

～10の置換アルキル、炭素原子が6～10のア

リール、炭素原子が6～10の置換アリールを表し、

$Q$ は、対イオンを表す、で表されることを特徴とする染

料。

【請求項2】  $R^3$  が  $CR^8 R^9$  で、 $R^8$  と  $R^9$  が炭素

原子が1～10のアルキル、炭素原子が1～10の置換

アルキル、炭素原子が6～10のアリール、炭素原子が

6～10の置換アリールを独立に表すことを特徴とする

請求項1に記載の染料。

【請求項3】  $R^1$  と  $R^2$  の少なくとも一つが、スルホ

ネートまたはカーボネートで置換された炭素原子が1～

10のアルキルであることを特徴とする請求項1に記載

の染料。

【請求項4】  $R^4$  と  $R^5$  または  $R^6$  と  $R^7$  が一体とな

り芳香族6員環または芳香族10員環を形成しているこ

とを特徴とする請求項1に記載の染料。

【請求項5】 前記芳香族6員環または前記芳香族10

員環がスルホネートまたはカルボキシレートで置換され

ていることを特徴とする請求項4に記載の染料。

【請求項6】  $R^1$  または  $R^2$  がスルホネートまたはカル

ボキシレートで置換された炭素原子が1～10のアル

キルであり、 $R^4$  と  $R^5$  または  $R^6$  と  $R^7$  の少なくとも

一つの組み合わせが一体となりスルホネートまたはカル

ボキシレートで置換された芳香族6員環または芳香族1

0員環を形成していることを特徴とする請求項1に記載

の染料。

【請求項7】 前記  $R^1$  または  $R^2$  が1～5炭素原子の

アルキルであることを特徴とする請求項6に記載の染

料。

【請求項8】 前記  $R^3$  が、ピリミジン、ベンゾオキサ

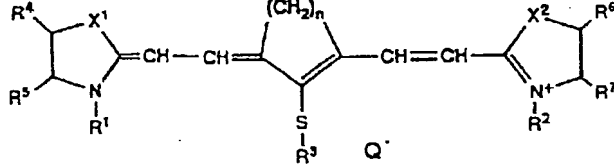
ゾール、フェニルテトラゾール、およびメチルトリアゾ

ールからなる群から選ばれることを特徴とする請求項1

に記載の染料。

【請求項9】 下記の式：

## 【化2】



ただし、 $X^1$ 、 $X^2$  は、 $-CR^8 R^9 -$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^{10}-$ 、 $-CH=CH-$ または $-O-$ を独立

に表し、

$n$ は、2または3の整数であり、

$R^1$  および  $R^2$  は、炭素原子が1～10のアルキルまた

は炭素原子が1～10の置換アルキルを独立に表し、

$R^3$  は、アリール、置換アリール、および環中に5また

は6の炭素を含む複素環からなる群から選ばれる環を表

し、 $R^3$  がアリールまたは置換アリールである場合に  $n$

が2であることを条件とし、

$R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  および  $R^7$  は、水素、炭素原子が1～

10のアルキル、炭素原子が1～10の置換アルキルを

独立に表し、一体となった  $R^4$  と  $R^5$  または一体となっ

た  $R^6$  と  $R^7$  が脂肪族5または6員環、芳香族6員環、

芳香族10員環、置換芳香族6員環または置換芳香族1

0員環を形成するに必要な複素原子を表してもよく、

$R^8$ 、 $R^9$  は、炭素原子が1～10のアルキル、炭素原子が1～10の置換アルキル、炭素原子が6～10のアリール、炭素原子が6～10の置換アリールを独立に表し、

$R^{10}$  は、炭素原子が1～10のアルキル、炭素原子が1～10の置換アルキル、炭素原子が6～10のアリール、炭素原子が6～10の置換アリールを表し、

Qは、対イオンを表すで表されるハレーション防止染料の吸収量を含有することを特徴とする写真要素。

【請求項10】  $R^3$  が $CR^8 R^9$  で、 $R^8$  と $R^9$  が炭素原子が1～10のアルキル、炭素原子が1～10の置換アルキル、炭素原子が6～10のアリール、炭素原子が6～10の置換アリールを独立に表すことを特徴とする請求項9に記載の写真要素。

【請求項11】  $R^1$  と $R^2$  の少なくとも一つが、スルホネートまたはカーボネートで置換された炭素原子が1～10のアルキルであることを特徴とする請求項9に記載の写真要素。

【請求項12】  $R^4$  と $R^5$  または $R^6$  と $R^7$  が一体となり芳香族6員環または芳香族10員環を形成していることを特徴とする請求項9に記載の写真要素。

【請求項13】 前記芳香族6員環または前記芳香族10員環がスルホネートまたはカルボキシレートで置換されていることを特徴とする請求項12に記載の写真要素。

【請求項14】  $R^1$  または $R^2$  がスルホネートまたはカルボキシレートで置換された炭素原子が1～10のアルキルであり、 $R^4$  と $R^5$  または $R^6$  と $R^7$  の少なくとも一つの組み合わせが一体となりスルホネートまたはカルボキシレートで置換された芳香族6員環または芳香族10員環を形成していることを特徴とする請求項9に記載の写真要素。

【請求項15】 前記 $R^1$  または $R^2$  が炭素原子が1～5のアルキルであることを特徴とする請求項14に記載の写真要素。

【請求項16】 前記 $R^3$  が、ピリミジン、ベンゾオキサゾール、フェニルテトラゾール、およびメチルトリアゾールからなる群から選ばれることを特徴とする請求項9に記載の写真要素。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、近赤外線レーザと共に使用するのに特に良く適した写真要素に関する。より具体的には、本発明は、かかる写真要素に使用できる独特

の染料に関する。さらに具体的には、本発明は、写真要素のハレーション防止層中にこれらの独特の染料類を使用することに関する。

【0002】なお、本明細書の記述は本件出願の優先権の基礎たる米国特許出願第08/072, 851号(1993年5月26日出願)および米国特許出願第08/072, 852号(1993年5月26日出願)の明細書の記載に基づくものであって、当該米国特許出願の番号を参照することによって当該米国特許出願の明細書の記載内容が本明細書の一部を構成するものとする。

【0003】

【従来の技術】写真科学技術において、有害な光を吸収させるように写真要素の構造体に染料類を加えることは、周知である。ハレーションを防止するために、露光源と感光乳剤との間、感光乳剤と支持体との間、および支持体の反対側上などの幾つかの位置に染料を位置させることができる。具体的適用例は、例えば、リサーチ・ディスクロージャー、308号、12月、1989年、308119項目(Research Disclosure, No. 308, December 1989, Item 308119)に説明されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】医学的画像形成(medical imaging)用の長波長レーザフィルム類の用途におけるようにフィルムをレーザで露光する時に、ハレーション防止は特に重要である。レーザにより発される長波長光(すなわち、近赤外線)の高強度は、完全にフィルタするのが難しい。染料を大量(high levels)に使用するならば、処理(processing)に際して染料を除去するのが困難なのが一般的で、その結果は、望ましくない着色、すなわち、染料汚染である。

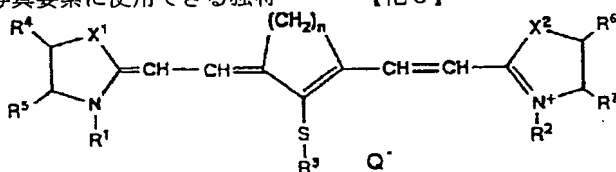
【0005】ガリウム-砒素半導体レーザ、すなわち、ダイオードレーザが開発されたことにより、医学的画像形成用レーザ類の使用を780～830nmの波長範囲にまで拡大することが期待されている。かかる用途では、この波長範囲で感度があり、しかもこの領域において吸収するとともに経時的にも安定なハレーション防止層を有するフィルムが必要となる。近赤外線領域全体にわたって吸収し、且つハレーション防止染料として良く適合した新規な部類の染料類がここに提供される。

【0006】

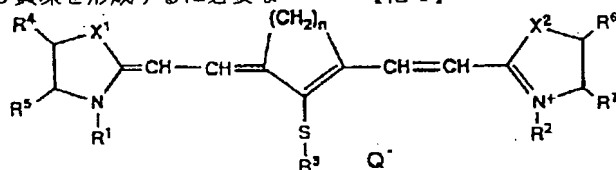
【課題を解決するための手段】下記の式で表される新規な近赤外線吸収性チオ複素環式染料が提供される。

【0007】

【化3】



【0008】ただし、 $X^1$ 、 $X^2$  は、 $-CR^8 R^9 -$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^{10}-$ 、 $-CH=CH-$ または $-O-$ を独立に表し、 $n$ は、2または3の整数であり、 $R^1$  および  $R^2$  は、炭素原子が1～10のアルキルまたは炭素原子が1～10の置換アルキルを独立に表し、 $R^3$  は、アリール、置換アリール、および環中に5または6の炭素を含む複素環からなる群から選ばれる環を表し、 $R^3$  がアリールまたは置換アリールである場合に  $n$  が2であることを条件とし、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  および  $R^7$  は、水素、炭素原子が1～10のアルキル、炭素原子が1～10の置換アルキルを独立に表し、一体となった  $R^4$  と  $R^5$  または一体となった  $R^6$  と  $R^7$  が脂肪族5または6員環、芳香族6員環、芳香族10員環、置換芳香族6員環または置換芳香族10員環を形成するに必要な



20

【0012】ただし、各定義は前述したと同様である。

【0013】限定されるものではないが、 $X^1$  または  $X^2$  が  $CR^8 R^9$ 、 $S$  あるいは  $NR^{10}$  からなる群から選ばれるときに好ましい化合物が得られる。 $X^1$  または  $X^2$  が  $CR^8 R^9$  であるのが最も好ましい。

【0014】 $R^1$  または  $R^2$  が炭素原子が1～5のアルキルを表すときに好ましい化合物が得られ、スルフォネート基 (sulfonate group) またはカルボキシル基 (carboxyl group) で置換された  $R^1$  または  $R^2$  が最も好ましい。

【0015】「複素環」という用語は、具体的には、写真乳剤類中に存在するタイプを言う。もっと具体的には、複素環とは、複素環中に5～6の原子を含む複素核類を言う。 $R^3$  は、 $C$ 、 $N$ 、 $O$ 、 $S$  および  $Se$  からなる群から選ばれる原子類からなる複素環を表すのが好ましい。写真乳剤類中に存在するタイプの複素環類の具体的に好ましい例は、例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4, 5-ジメチルチアゾール、4, 5-ジフェニルチアゾール (4, 5-di-phenylthiazole)、4-(2-チエニル)-チアゾール等のチアゾール系；例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、7-クロロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-ブロモベンゾチアゾール、6-ブロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベン

30

40

50

複素原子を表してもよく、 $R^8$ 、 $R^9$  は、炭素原子が1～10のアルキル、炭素原子が1～10の置換アルキル、炭素原子が6～10のアリール、炭素原子が6～10の置換アリールを独立に表し、 $R^{10}$  は、炭素原子が1～10のアルキル、炭素原子が1～10の置換アルキル、炭素原子が6～10のアリール、炭素原子が6～10の置換アリールを表し、 $Q$ は、対イオンを表す、で表されることを特徴とする。

【0009】また、本発明の写真要素は、上記染料を吸収量含有するものである。

#### 【0010】発明の詳細な説明

本発明の染料類は、以下の式で明示される。

#### 【0011】

#### 【化4】

ゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系；例えば、ナフト[1, 2]チアゾール、ナフト[2, 1]チアゾール、5-メトキシナフト[2, 1]チアゾール、5-エトキシナフト

[2, 1]チアゾール、8-メトキシナフト[1, 2]チアゾール、7-メトキシナフト[1, 2]チアゾール等のナフトチアゾール系；例えば、4'-メトキシチアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール等のチアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール系；例えば、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4, 5-ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール等のオキサゾール系；例えば、ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 5-ジメチルベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、5-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール等のベンゾオキサゾール系；例えば、ナフト[1, 2]オキサゾール、ナフト[2, 1]オキサゾール等のナフトオキサゾール系；例えば、4-メチルセリナゾール、4-フェニルセリナゾール等のセ

レナゾール系；例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メチルベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール等のベンゾセレナゾール系；例えば、ナフト[1, 2]セレナゾール、ナフト[2, 1]セレナゾール等のナフトセレナゾール系；例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン等のチアゾリン系；例えば、キノリン、3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン等の2-キノリン系；例えば、キノリン、6-メトキシキノリン、7-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン等の4-キノリン系；例えば、イソキノリン、3, 4-ジヒドロイソキノリン等の1-イソキノリン系；例えば、イソキノリン等の3-イソキノリン系；例えば、1, 3-ジエチルベンゾイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系；例えば、3, 3-ジメチルインドリン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、3, 3, 7-トリメチルインドレニン等の3, 3-ジアルキルインドレニン系；例えば、ピリジン、5-メチルピリジン等の2-ピリジン系、および、例えば、ピリジン等の4-ピリジン系；例えば、3, 3-ジメチルベンゾ[e]インドール等の3, 3-ジアルキルベンゾ[e]インドール系；例えば、1-フェニルテトラゾール、1-メチルテトラゾール等のテトラゾール系；例えば、1-フェニルトリアゾール、1-メチルトリアゾール等のトリアゾール系；例えば、ピリミジン等のピリミジン系；例えば、1, 3, 4-チアジアゾール等のチアジアゾール系からなる群から選ばれる。

【0016】R<sup>3</sup>が、例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4, 5-ジメチルチアゾール、4, 5-ジフェニルチアゾール(4, 5-diphenylthiazole)、4-(2-チエニル)-チアゾール等のチアゾール系；例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、7-クロロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、6-プロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、

10

20

30

40

50

5, 6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系；例えば、ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 5-ジメチルベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、5-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール等のベンゾオキサゾール系；例えば、1, 3-ジエチルベンゾイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系；例えば、1-フェニルテトラゾール、1-メチルテトラゾール等のテトラゾール系；例えば、1-フェニルトリアゾール、1-メチルトリアゾール等のトリアゾール系；例えば、ピリミジン等のピリミジン系；例えば、1, 3, 4-チアジアゾール等のチアジアゾール系からなる群から選ばれるときに、好ましい化合物が得られる。

【0017】ここで、「アルキル」という用語は、当業界と一貫した意味で、直鎖状または分岐状の炭化水素基を表すものとして用いられる。ここで、「アリール」という用語は、当業界と一貫した意味で、フェニル基のような芳香環6員環またはナフタレン基のような芳香族10員環を表すものとして用いられる。ここで用いられる「置換アルキル」という用語は、具体的には、スルホネート、カルボキシル、ヒドロキシ、ハロゲン、-OL

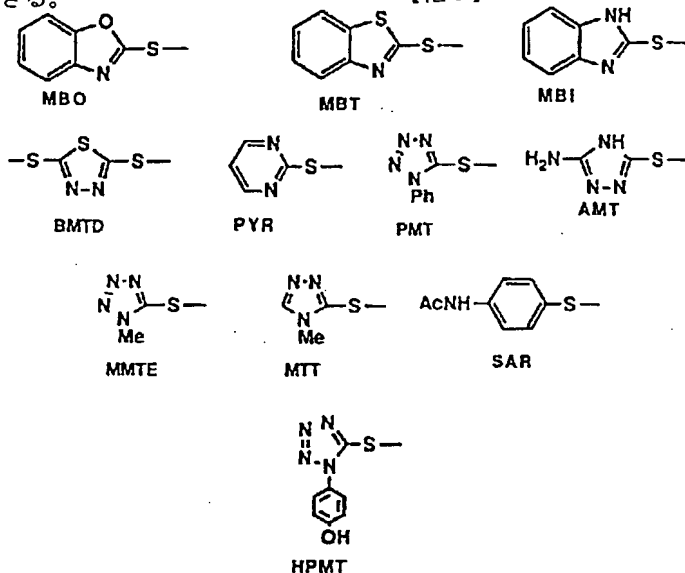
(ただし、Lは、炭素原子が1~10のアルキルまたは置換アルキルである)、カルボニルアルキル、アミンまたはアリールである等の少なくとも一つの基で置換された直鎖状または分岐状アルキルを言う。アルキルにとって最も好ましい置換基は、スルホネートまたはカルボキシルである。ここで用いられる「置換アリール」という用語は、具体的には、スルホネート、カルボキシル、ヒドロキシ、ハロゲン、-OL(ただし、Lは、炭素原子が1~10のアルキルまたは置換アルキルである)、カルボニルアルキル、アミンまたはアリールである等の少なくとも一つの基で置換された6または10員環を言う。アリールにとって最も好ましい置換基は、スルホネートまたはカルボキシルである。「芳香族6員環」という用語は、芳香環を形成するに必要なC、N、OおよびSから選ばれる複数の原子を指す。具体的に好ましい例としては、フェニル、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、およびピリダジン等を挙げることができる。「芳香族10員環」という用語は、芳香族10員環を形成するに必要なC、N、OおよびSから選ばれる複数の原子を指す。具体例としては、キノリン、ナフタレン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン等を挙げることができる。「脂肪

族5または6員環」という用語は、脂環 (aliphatic ring) を形成するに必要な複数の元素C、N、OおよびSを指す。具体例としては、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、フラン、ピラン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン (piperazine) 等を挙げることができる。

【0018】典型的な染料類は、下記「化8」～「化11」ならびに「表1」および「表2」に提示されている。なお、「表1」および「表2」内で、Yは下記の構造類で定義される：

【0019】

【化5】



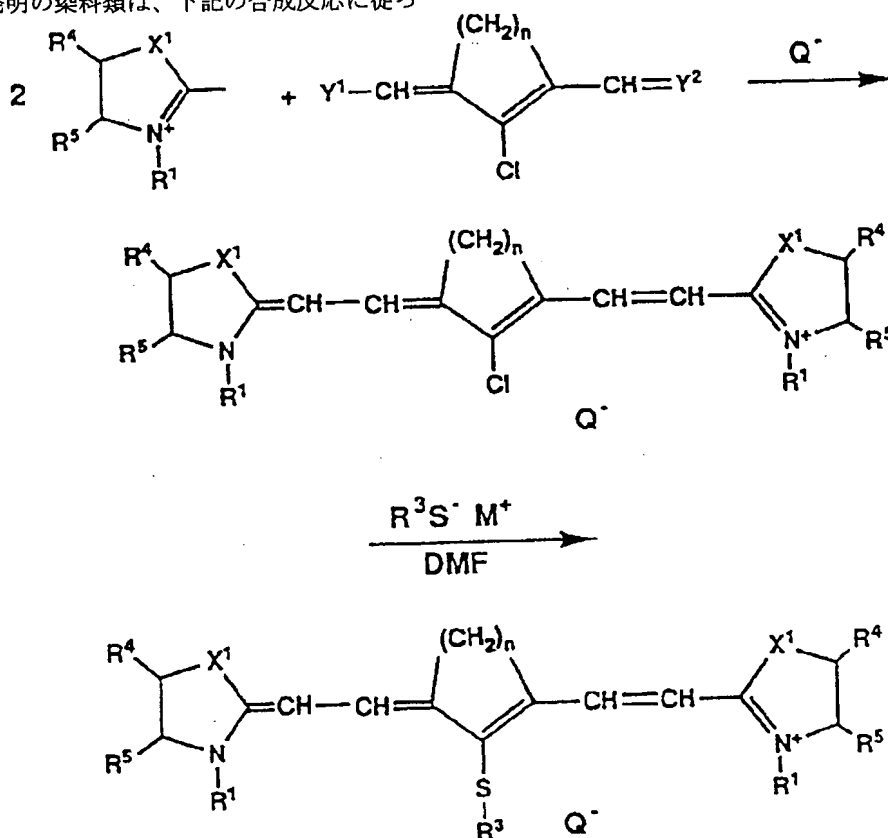
【0020】BMTDを用いる場合は、染料は、BMTDが二つの発色団間の橋かけ基として作用する二量体の形である。

た公知の有機製造技術により製造される。

【0022】

【化6】

【0021】本発明の染料類は、下記の合成反応に従っ



【0023】ただし、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $X^1$ 、 $n$ および $Q$ は、上に定義されたのと同様である。環状ア

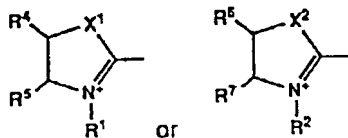
ミン1モルを当業界で公知の2番目の環状アミンに置き換えることにより類似の方法で非対称な染料を製造する

ことができることは、当業者に理解されよう。

【0024】下記の式で表される環状アミンの選択は、最終的な染料の末端環を決定する。

【0025】

【化7】



【0026】 $X^1$  または  $X^2$  を  $CR^8 R^9$  としようとするような場合に適切な出発原料は、適当に置換されたピロールまたはインドールである。 $X^1$  または  $X^2$  を  $-S-$  としようとする場合に適切な出発原料は、適当に置換されたチアゾール、ベンゾチアゾールまたはナフトチアゾールである。 $X^1$  または  $X^2$  を  $-Se-$  としようとする場合に適切な出発原料は、適当に置換されたセリナゾール、ベンゾセリナゾールまたはナフトセリナゾールである。 $X^1$  または  $X^2$  を  $-NR-$  としようとする場合に適切な出発原料は、適当に置換されたイミダゾール、ベンゾイミダゾールまたはナフタイミダゾールである。 $X^1$  または  $X^2$  を  $-CH=CH-$  としようとする場合に適切な出発原料は、適当に置換されたピリジン、キノリンまたはベンゾキノリンである。 $X^1$  または  $X^2$  を  $-O-$  としようとする場合に適切な出発原料は、適当に置換されたオキサゾール、ベンゾオキサゾールまたはナフトオキサゾールである。

【0027】次に詳述する合成手順は、如何なる点においても限定的なものを意図したものではない。ここに開示される他の化合物類も、当業界において公知の標準的な有機合成手順を用いて類似の方法で製造することができる。

【0028】「化3」ないし「化4」の式で表されるハレーション防止染料の吸収量を含有するハレーション防止層は、(1)感光層と反対側の支持体上、(2)感光層と支持体の間、(3)感光層上、または(4)複数の感光層の間 (between photosensitive layers) に存在することができる。例えば、下塗り層 (subbing layers)、帯電防止層、保護被膜 (overcoats) 等の他の慣用される各層 (conventional layers) を存在させてもよい。これらの慣用される各層は、感光層および/またはハレーション防止層と支持体との間、感光層とハレーション防止層 (両層が支持体の同じ側に存在する場合) との間、あるいは、感光層および/またはハレーション防止層の支持体から遠い側上に存在させることができる。

【0029】ハレーション防止層は、ビヒクルも含有する。このようなビヒクル類は当業界において周知であり、例えば、牛骨や豚皮等の各種の資源から誘導することができるゼラチン等の親水性コロイド類；例えば、フ

タレート化ゼラチン、アセチル化ゼラチン等のゼラチン誘導体類；例えば、デキストラン等の多糖類、例えば、ポリ (ビニルアルコール) や水溶性部分加水分解ポリ (ビニルアセテート) 等の合成ポリマ類；アクリル系ポリマ類；アルキルおよびスルホアルキルアクリレート類およびメタクリレート類のポリマ類；ポリアミン類；例えば、ポリ (ビニルアセタール) 等のポリ (ビニルアセタール) 類；ポリ (ビニルエーテル) 類などを挙げるることができる。ゼラチンが好ましい。

10 【0030】ハレーション防止層を形成するには、染料をメタノール、エタノール、水または他の適当な溶媒中に溶解し、ビヒクルの水性分散体または溶融体に添加することができる。「ハレーション防止染料の吸収量」とは、少なくとも層にハレーション防止特性を付与するに充分な染料の量であるが、何らかの有害な副作用を起こすには不十分な量を意味する。ハレーション防止層にとっては、画像形成に用いられる波長で約0.40の光学濃度が好ましい。当業者に周知の技術を用いて、この光学濃度を達成するに必要な染料濃度を、ハレーション防止層の厚みと、慣用される分光測光技術により測定できるハレーション防止染料の吸収スペクトルとから計算することができる。ハレーション防止層中に存在する染料類の一般的な量は、0.005~0.05 g/m<sup>2</sup>、好ましくは、0.01~0.03 g/m<sup>2</sup> である。

20 【0031】感光性要素である一以上の感光層は光などの放射線 (radiation) に感応する成分を含む (本願で感光層はこの意味で使用する)。感光成分は、従来のゼラチノハロゲン化銀乳剤 (gelatino silver halide emulsion) または親水性コロイドハロゲン化銀乳剤 (hydrophilic colloid silver halide emulsion) が好ましい。塩化銀、臭化銀、沃化銀およびそれらの混合物などの周知のハロゲン化物類の何れかをを用いた従来の写真用ハロゲン化銀乳剤類を用いることができる。これらは、含有量が異なってもよく、ネガ型および/またはポジ型である (negative and/or positive working) ことができる。

30 【0032】感光層はビヒクルも含む。かかるビヒクル類は当業界において周知であり、上に挙げたハレーション防止層用のビヒクル類として有用な材料類などを挙げるることができる。好ましいビヒクルは、ゼラチンである。

40 【0033】例えば、ホルムアルデヒドやグリオキサール等の慣用される硬化剤を添加して層を硬化させてもよい。例えば、乳剤の応答性を増強・安定化させるためなどの特定の目的には、慣用されている添加剤類 (additives) を存在させることもできる。

50 【0034】ハロゲン化銀乳剤類の調製は、当業界において周知である。ハロゲン化銀乳剤類、それらの調製、およびそれらからの感光層の形成は、リサーチ・ディスクローチャー、17643項目、12月、1978年

(Research Disclosure, Item 17643, December 1978)、リサーチ・ディスクロージャー、18431項目、8月、1979年 (Research Disclosure, Item 18431, August 1978)、リサーチ・ディスクロージャー、22534項目、1月、1983年 (Research Disclosure, Item 22534, January 1983)、およびアボット (Abbott) の米国特許第4,425,425号に開示されており、これらの文献は参考のために組み込まれる。

【0035】感光成分は、当業界で公知の技術により近紫外線に対して増感してもよい。ハロゲン化銀の増感には、例えば、金化合物類、イリジウム化合物類、あるいは他の第VIII族金属化合物類、あるいは、例えば、シアニン染料類、メロシアン染料類、スチリル類等の分光増感染料類のような化学増感剤により達成することができる。

【0036】要素は、上に記載した参考文献の何れかに開示されるような数多くの他の慣用される添加剤類や層類の何れかを包含してもよい。これらの例としては、蛍光増白剤類 (optical brighteners)、かぶり防止剤類、乳化安定化剤類、画像安定化剤類、フィルタ染料類 (filter dyes)、粒間吸収剤類 (intergrain absorbers)、光散乱材類 (light-scattering materials)、ゼラチン硬化材類、塗工助剤類 (coating aids)、界面活性剤類、保護層類 (overcoat layers)、中間層およびバリヤ層類、帯電防止層類 (antistat layers)、可塑剤類、潤滑剤類、艶消し剤類、発色防止剤放出コンパウンド類 (development inhibitor-releasing compounds) 等を挙げることができる。当業界で慣用されている塗工技術を用い、支持体上に各層を塗工することにより、要素を製造することができる。

【0037】フィルム支持体は、適当な透明プラスチックなら何でもよい。例えば、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロース混合エステル類 (cellulose mixed esters) 等のセルロース系支持体類を用いることができる。重合ビニル化合物類、例えば、酢酸ビニルと塩化ビニルの共重合体、ポリスチレン、および重合アクリレート類も挙げることができる。写真支持体として使用するためにポリエチレンテレフタレートを製造する場合は、ローリンズ (Rawlins) の米国特許第3,567,452号、ミラー (Miller) の米国特許第4,916,011号および第4,701,403号、チョー (Cho) の米国特許第4,891,308号および第4,585,730号、並びにシャット (Schadt) の米国特許第4,225,665号に教示されているような混合ポリマ下塗り組成物 (mixed polymer subbing composition) を用いるのが好ましい。下塗り組成物の塗工・塗布 (stretching and application) が終了したら、ガラスのアニールに匹敵する熱処理により、基板 (base) 中の歪みと引張応力を除去することが必要である。

### 【0038】出発原料類

以下に列举する出発原料類が染料類の合成に使用される。

### 【0039】化合物A

3H-インドリウム (3H-Indolium)、2-[2-[2-クロロ-3-[(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)エチリデン]-1-シクロペンテン-1-イル]エチニル]-1,3,3-トリメチル-トリフルオロメタンスルホン酸との塩 (1:1) は、ラガニス (Laganis) とウエスト (West) の米国特許第4,882,265号に開示されている。

### 【0040】化合物B

1-(4-スルホブチル)-2,3,3-トリメチルインドレニウム、分子内塩 2,3,3-トリメチルインドレニン (16.0g、0.01モル) を、10.4mlの溶融1,4-ブタンスルホンと20mlのo-キシレンと共に146℃で4時間加熱した。得られた橙色の溶液を60℃に冷却し、次いでアセトンを加えて希釈し、結晶化を促した。室温に冷却後、生成物を濾過により収集し、アセトンで洗浄し、乾燥して、融点236℃の第4級塩2.15gを得た。

### 【0041】化合物C

2-クロロ-3-(アミノメチレン)-1-(アニリニウムメチル)-シクロペンタ-1-エン塩酸塩は、ラガニス (Laganis) とウエスト (West) の米国特許第4,882,265号および欧州特許公開第0420012A1号公報を参照すれば開示されている。

### 【0042】化合物D

化合物B (4.58g、0.0155モル)、化合物C (2.69g、0.00775モル)、および60mlのジメチルホルムアミドを混合した。無水酢酸 (4.14ml) を加え、次に2.4g (0.024モル) のトリエチルアミンを加えた。この混合物を室温で5.5時間攪拌し、それから0℃に冷却し、次いで濾過した。攪拌下の酢酸エチル300ml中に濾液を注ぎ、次いで冷却した。一夜攪拌後、混合物を濾過し、得られた固形物を酢酸エチルで2度再スラリー化した (reslurried)。濾過および乾燥後、収量は4.25g、融点は210℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 806nm ( $\epsilon$  = 265,000) であった。

### 【0043】化合物E

2-クロロ-3-(ヒドロキシメチレン)-1-(ホルミルシクロヘキサ-1-エンジメチルホルムアミド (40ml) とジクロロメタン40mlを混合し、5℃に冷却した。オキシ塩化リン (phosphorous oxychloride) (33ml) を40mlのジクロロメタン中に溶解し、25℃を下回る温度を維持するに十分な速度で該ジメチルホルムアミド/ジクロロメタ



ン溶液に滴下した。シクロヘキサノン (9 g) を加え、混合物を加熱し、5 時間還流した。室温に冷却後、反応混合物を 200 ml の水中に注ぎ、一夜放置した。この急冷混合物を濾過し、黄色結晶 9.62 g を収集した。融点 128℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 328 nm ( $\epsilon = 15,000$ ) であった。

#### 【0044】化合物F

化合物E (2.16 g、0.0125 モル)、化合物B (7.38 g、0.025 モル)、および酢酸 30 ml を混合した。無水酢酸 (7 ml) を加え、次いで無水酢酸ナトリウム 2.05 g (0.025 モル) を加えた。この混合物を加熱し、30 分間還流し、それから室温に冷却、濾過した。濾液を酢酸エチル 300 ml 中に注ぎ、3 時間放置した。溶媒をデカントし (decanted)、代わりに新しい酢酸エチルを加えた。この混合物を攪拌し、固形物を細かくし、濾過し、残渣を酢酸エチルで 2 度再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は 6.55 g、融点は 220℃ (下降 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 782 nm ( $\epsilon = 227,000$ ) であった。

#### 【0045】化合物G

##### 2, 3, 3-トリメチル-4-スルホブチル-1H-ベンゾインドリウム・分子内塩

1, 1, 2-トリメチル-1H-ベンゾインドール (184.47 g、0.88 モル) を、液体 1, 4-ブタン スルトン 91.8 ml および  $\alpha$ -キシレン 600 ml と共に 144~148℃ で 7.5 時間加熱した。得られた緑色があった溶液を 70℃ に冷却し、次いでアセトン 200 ml を加えて希釈し、結晶化を促した。13℃ に冷却後、濾過により生成物を収集し、アセトンで洗浄し、アセトンで 2 度スラリー化した。濾過・乾燥後、収量は、融点 222℃ の第 4 級塩 193.10 g であった。

#### 【0046】化合物H

化合物G (171 g、0.05 モル)、化合物C (86 g、0.25 モル)、およびジメチルホルムアミド 200 ml を混合した。無水酢酸 (100 ml) を加えた。攪拌下の混合物にトリエチルアミン 75.5 g

(0.75 モル) を加えた。この混合物を注意深く加熱し、83~90℃ の間に 6 分間を越えない時間維持した。反応混合物をメタノール氷浴で -3℃ に急冷した。混合物を濾過して未反応出発原料を除き、濾液を酢酸エチル 500 ml 中に注いだ。この混合物を冷却し、少なくとも 3 時間攪拌し、それから濾過し、遊離した生成物を酢酸エチルで再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は 173.10 g、融点は 241℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 845 nm ( $\epsilon = 250,000$ ) であった。染料の第 2 番目の収穫物 (second crop of dye) は、最初の酢酸エチル急冷物 (initial ethyl acetate quench) を一夜放置して回収した (4.75 g)。融点は 249℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 845 nm

( $\epsilon = 289,000$ ) であった。

#### 【0047】化合物I

化合物E (1.72 g、0.01 モル)、6-スルホ-1-(4-スルホブチル)-2, 3, 3-トリメチル-1H-ベンゾインドリウム・分子内塩 (日本感光色素社から市販の NKX-1632、8.27 g、0.02 モル)、および酢酸 30 ml を混合した。無水酢酸 (7 ml) を加え、次いで無水酢酸ナトリウム 4.1 g (0.05 モル) を加えた。この混合物を加熱し、21 分間還流し、それから室温に冷却、濾過した。濾液を酢酸エチル 300 ml 中に注ぎ、一夜放置した。溶媒をデカントし、代わりに新しい酢酸エチルを加えた。この混合物を攪拌して固形物を細かにし、濾過、乾燥した。収量は 9.20 g、融点は 350℃ 以上 (>350℃)、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 821 nm ( $\epsilon = 226,000$ ) であった。

#### 【0048】化合物J

化合物E (2.16 g、0.0125 モル)、5-スルホ-1-(4-スルホブチル)-2, 3, 3-トリメチルインドレニウム・分子内塩 (日本感光色素社から市販の NKX-1653、9.38 g、0.025 モル)、および酢酸 30 ml を混合した。無水酢酸 (7 ml) を加え、次いで無水酢酸ナトリウム 4.1 g (0.05 モル) を加えた。この混合物を加熱し、20 分間還流し、それから室温に冷却、濾過した。濾液を酢酸エチル 300 ml 中に注ぎ、多量の固形物を沈澱させた。3 時間攪拌後、この混合物を濾過し、生成物を一夜かけて酢酸エチル 150 ml 中に再スラリー化した。濾過・乾燥後、収量は 13.55 g、融点は 298℃ (下降 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 789 nm ( $\epsilon = 197,000$ ) であった。

#### 【0049】化合物K

化合物C (4.3 g、0.0125 モル)、5-スルホ-1-(4-スルホブチル)-2, 3, 3-トリメチルインドレニウム・分子内塩 (日本感光色素社から市販の NKX-1653、9.38 g、0.025 モル)、およびジメチルホルムアミド 60 ml を混合した。無水酢酸 (6.6 ml) を加え、次いでトリエチルアミン 5.6 g (0.055 モル) を加えた。この混合物を室温で 4.5 時間攪拌した。反応混合物を濾過し、濾液を酢酸エチル 200 ml 中に注いだ。少なくとも 1 時間攪拌後、この混合物を濾過し、生成物を酢酸エチル中に再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は 11.91 g、融点は 154~187℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 811 nm ( $\epsilon = 251,000$ ) であった。

#### 【0050】化合物L

沃化 3-エチル-2-メチルベンゾチアゾリウム (エッチ・ダブリュ・サンズ (H. W. Sands) から市販の 11003、2.44 g、0.008 モル)、化合物C (1.38 g、0.04 モル)、およびジメチルホルム

アミド30mlを混合した。無水酢酸(2.0ml)を加え、次いでトリエチルアミン1.2g(0.012モル)を加えた。この混合物を室温で3時間攪拌し、それから濾過した。収集した金褐色の結晶を一夜かけて酢酸エチルでスラリー化した。濾過および乾燥後、収量は1.80g、融点は222℃、 $\lambda_{\max}$ (メタノール)=807nm( $\epsilon=196,000$ )であった。

#### 【0051】化合物M

##### 4-トルエンスルホン酸1, 3-ジアリル-2-メチル-4, 5-キノキサリノイミダゾリウム

アリルアミンと2, 3-ジクロロキノキサリンとの反応により調製した4-トルエンスルホン酸2, 3-ビス-(3-アリルアミノ)キノキサリニウム(16.48g)を無水酢酸40mlと共に2時間還流した。室温に冷却後、反応混合物を攪拌下のジエチルエーテル300ml中に注いだ。得られた沈澱物を碎いて、微粒子が得られるまでエーテルと共に微粉碎した。収量は12.63g、融点は158℃であった。

#### 【0052】化合物N

化合物M(17.46g、0.04モル)、化合物C(6.88g、0.02モル)、およびジメチルホルムアミド200mlを混合した。無水酢酸(10.4ml)を加え、次いでトリエチルアミン6.0g(0.06モル)を加えた。この混合物を室温で4.5時間攪拌し、それから濾過した。濾液を水2000ml中に注ぎ、1時間攪拌し、濾過した。生成物を酢酸エチル中に再スラリー化し、濾過し、乾燥して、14.31gの収量を得た。融点は165~173℃、 $\lambda_{\max}$ (1%酢酸/メタノール)=846nm( $\epsilon=165,000$ )であった。

#### 【0053】染料化合物類の合成

以下に染料化合物の合成例を示す。なお、染料D-1~D-23の構造および $\lambda_{\max}$ を「化8」および「表1」に、染料D-24~D-26の構造および $\lambda_{\max}$ を「化9」および「表2」に、染料D-27の構造および $\lambda_{\max}$ を「化10」に、さらに染料D-28の構造および $\lambda_{\max}$ を「化11」にそれぞれ示す。なお、「表1」および「表2」において、「\*」は2チオエーテル結合、「\*\*」は1エチオエーテル結合を示す。また、「表1」および「表2」のYの欄の構造は上述した「化5」に示す。

#### 【0054】染料D-1

2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール・ニカリウム塩(0.45g、0.002モル)をDMF(ジメチルホルムアミド)20mlと混合した。この混合物に化合物Aを2.48g(0.004モル)加えた。1時間後、反応混合物を濾過し、それから攪拌下の水200ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過し、収集した染料を乾燥し、2.28gの染料を得た。融点は208℃、 $\lambda_{\max}$ (メタノール)=74

1nm( $\epsilon=241,000$ )、813nm( $\epsilon=207,000$ )であった。

#### 【0055】染料D-2

2-メルカプトピリミジン(0.3g、0.0027モル)をDMF10mlと混合した。これに、トリエチルアミン(0.27g、0.0027モル)を加えた。この混合物にさらに、化合物Fを1.0g(0.00134モル)加えた。反応は瞬間的であった。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル200ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過した。生成物を収集し、酢酸エチルで再度洗浄し、濾過し、乾燥して、1.08gの染料を得た。融点は120~195℃(下降(dec))、 $\lambda_{\max}$ (メタノール)=798nm( $\epsilon=170,000$ )であった。

#### 【0056】染料D-3

2-ベンゾオキサゾールチオール(0.6g、0.004モル)をDMF10mlと混合した。これに、トリエチルアミン(0.4g、0.004モル)を加えた。この混合物にさらに、化合物Fを1.5g(0.002モル)加えた。反応混合物を室温で6.5時間攪拌し、それから濾過し、攪拌下の酢酸エチル200ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過した。生成物を収集し、酢酸エチルで再度洗浄し、濾過し、乾燥して、1.43gの染料を得た。融点は195~203℃(下降(dec))、 $\lambda_{\max}$ (メタノール)=802nm( $\epsilon=207,000$ )であった。

#### 【0057】染料D-4

4-アセトアミドチオフェノール(0.67g、0.004モル)をDMF10mlと混合した。水1ml中の水酸化ナトリウム(0.32g、0.008モル)を加えた。この混合物に化合物Jを1.91g(0.002モル)加えた。室温で40分間攪拌し、反応を行った。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル200ml中に注いだ。1時間の攪拌後、この混合物を濾過し、酢酸エチルで再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は2.54g、融点は245~258℃、 $\lambda_{\max}$ (メタノール)=801nm( $\epsilon=128,000$ )であった。生成物1gを酢酸エチル中にスラリー化し、濃塩酸1mlを加えて凝固させ、溶媒をデカントし、残渣をメタノール中に再溶解し、より純度の高いサンプルを得た。メタノール溶液を攪拌下の酢酸エチル100ml中に注いだ。3時間攪拌後、沈澱物を濾過により収集し、酢酸エチルで洗浄し、乾燥して、0.87gの収量を得た。融点は272℃(下降(dec))、 $\lambda_{\max}$ (メタノール)=802nm( $\epsilon=149,000$ )であった。

#### 【0058】染料D-5

2-メルカプトピリミジン(0.45g、0.004モル)をDMF10mlと混合した。これに、水0.5g中の水酸化ナトリウム(0.16g、0.004モル)

を加えた。この混合物にさらに、化合物Jを1.91g (0.002モル) 加えた。室温で2時間攪拌して反応を行った。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル200ml中に注いだ。2時間の攪拌後、この混合物を濾過し、酢酸エチルで再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は2.12g、融点は310℃ (下降(dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 803nm ( $\epsilon = 133,000$ ) であった。

#### 【0059】染料D-6

1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオール・ナトリウム塩 (0.8g、0.004モル) をDMF 10mlと混合した。この混合物に化合物Fを1.5g (0.002モル) 加えた。反応混合物を室温で4時間攪拌し、それから濾過し、その後攪拌下の酢酸エチル200ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過した。生成物を収集し、酢酸エチルで再度洗浄し、濾過し、乾燥して、1.64gの染料を得た。融点は180℃ (下降(dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 806nm ( $\epsilon = 169,000$ ) であった。

#### 【0060】染料D-7

4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール (0.46g、0.004モル) をDMF 20mlと混合した。これに、水1ml中の水酸化ナトリウム (0.16g、0.004モル) を加えた。この混合物にさらに、化合物Jを1.91g (0.002モル) 加えた。室温で1時間攪拌して反応を行った。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル200ml中に注いだ。1時間の攪拌後、この混合物を濾過し、酢酸エチルで再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は1.75g、融点は310℃ (下降(dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 809nm ( $\epsilon = 84,000$ ) であった。

#### 【0061】染料D-8

2-ベンゾオキサゾールチオール (0.61g、0.004モル) をDMF 10mlと混合した。これに、水0.5ml中の水酸化ナトリウム (0.16g、0.004モル) を加えた。この混合物にさらに、化合物Jを1.91g (0.002モル) 加えた。室温で3.5時間攪拌して反応を行った。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル200ml中に注いだ。2時間の攪拌後、この混合物を濾過し、酢酸エチルで再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は1.71g、融点は325℃ (下降(dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 809nm ( $\epsilon = 148,000$ ) であった。

#### 【0062】染料D-9

3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール (0.93g、0.008モル) をDMF 20mlと混合した。この混合物に化合物Aを2.48g (0.004モル) 加えた。3.5時間後、反応混合物を濾過し、それから攪拌下の水200ml中に注いだ。60分

間の攪拌後、この混合物を濾過した。染料を収集し、乾燥して、2.36gの染料を得た。融点は216℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 811nm ( $\epsilon = 132,000$ ) であった。

#### 【0063】染料D-10

4-アセトアミドチオフェノール (2.68g、0.016モル) をDMF 40mlと混合した。これに、水2ml中の水酸化ナトリウム0.64g (0.016モル) の溶液を加えた。この混合物にさらに、化合物Aを4.96g (0.008モル) 加えた。1時間後、反応混合物を濾過し、それから攪拌下の水200ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過した。生成物を収集し、乾燥して、6.69gの粗染料を得た。融点は70~105℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 811nm ( $\epsilon = 172,000$ ) であった。

#### 【0064】染料D-11

1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオール・ナトリウム塩 (0.80g、0.004モル) をDMF 10mlと混合した。この混合物に化合物Jを1.91g (0.002モル) 加えた。室温で27時間攪拌して反応を行った。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル200ml中に注いだ。3時間の攪拌後、この混合物を濾過し、酢酸エチルで再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は0.80g、融点は300℃ (下降(dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 813nm ( $\epsilon = 196,000$ ) であった。

#### 【0065】染料D-12

2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール・二カリウム塩 (1.8g、0.008モル) をDMF 20mlと混合した。この混合物に化合物Aを2.48g (0.004モル) 加えた。1時間後、反応混合物を濾過し、それから攪拌下の水200ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過し、収集した染料を乾燥し、1.44gの染料を得た。融点は215℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 819nm ( $\epsilon = 257,000$ ) であった。

#### 【0066】染料D-13

2-メルカプトピリミジン (0.9g、0.008モル) をDMF 20mlと混合した。これに、水0.32ml中の水酸化ナトリウム0.32g (0.008モル) の溶液を加えた。この混合物にさらに、化合物Aを2.48g (0.004モル) 加えた。この溶液の吸収は、797nmから819nmへ瞬間的にシフトした。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の水200ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過し、収集した染料を乾燥し、2.49gの染料を得た。融点は245℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 819nm ( $\epsilon = 229,000$ ) であった。

#### 【0067】染料D-14

2-メルカプトベンゾイミダゾール (1.2g、0.0

0.8モル)をDMF 20mlと混合した。これに、水0.32ml中の水酸化ナトリウム0.32g (0.008モル)の溶液を加えた。この混合物にさらに、化合物Aを2.48g (0.004モル)加えた。この溶液の吸収は、797nmから814nmへ瞬間的にシフトした。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の水200ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過し、収集した染料をイソプロパノールで再スラリー化した。乾燥および濾過後、収量は1.48gの染料、融点は211~215℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 819nm ( $\epsilon = 38,000$ )であった。

#### 【0068】染料D-15

4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール (0.92g、0.008モル)をDMF 20mlと混合した。これは、トリエチルアミン (0.81g、0.008モル)を加えた。この混合物にさらに、化合物Aを2.48g (0.004モル)加えた。50分後、反応混合物を濾過し、それから攪拌下の水200ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過した。生成物を収集し、乾燥して、2.52gの染料を得た。融点は149~165℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 822nm ( $\epsilon = 226,000$ )であった。

#### 【0069】染料D-16

2-メルカプトピリミジン (0.34g、0.003モル)をDMF 10mlと混合した。この混合物にトリエチルアミン0.30g (0.003モル)を加えた。良く混合した後、化合物D (0.91g、0.001モル)を加えた。反応は瞬間的であった。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル200ml中に注いだ。120分間の攪拌後、この混合物を濾過した。生成物を収集し、酢酸エチルで再度洗浄し、濾過し、乾燥して、0.76gの染料を得た。融点は134~145℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 823nm ( $\epsilon = 220,000$ )であった。

#### 【0070】染料D-17

4-アセトアミドチオフェノール (0.67g、0.004モル)をDMF 10mlと混合した。これは、トリエチルアミン (0.404g、0.004モル)を加えた。この混合物にさらに、化合物をK2.35g (0.002モル)加えた。室温で40分間攪拌して反応を行った。溶媒をデカントし、残渣をメタノールに溶解した。この溶液をメタノール中20%酢酸カリウム10mlで処理した。生成物は、直ちに沈殿した。濾過および乾燥後、収量は1.30g、融点は310℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 823nm ( $\epsilon = 164,000$ )であった。

#### 【0071】染料D-18

2-ベンゾオキサゾールチオール (30.2g、0.02モル)をジメチルホルムアミド (DMF) 500mlと混合した。これに、水16ml中の水酸化ナトリウム

8.0g (0.2モル)の溶液を加えた。この混合物にさらに、化合物Aを62g (0.1モル)加えた。この溶液の吸収は、797nmから823nmへ瞬間的にシフトした。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の水1000ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過し、生成物を真空乾燥した。乾燥染料をメタノール200mlと60分間攪拌し、濾過し、風乾し、49.31gの染料を得た。融点は139~141℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 825nm ( $\epsilon = 211,000$ )であった。

#### 【0072】染料D-19

2-メルカプトベンゾチアゾール (1.34g、0.008モル)をDMF 20mlと混合した。これに、水0.32ml中の水酸化ナトリウム0.32g (0.008モル)の溶液を加えた。この混合物にさらに、化合物Aを2.48g (0.004モル)加えた。1時間後、反応混合物を濾過し、それから攪拌下の水200ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過した。染料を収集し、乾燥して、3.12gを得た。融点は70~85℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 825nm ( $\epsilon = 183,000$ )であった。

#### 【0073】染料D-20

5-メルカプト-1-メチルテトラゾールナトリウム塩水和物 (1.11g、0.008モル)をDMF 20mlと混合した。この混合物に化合物Aを2.48g (0.004モル)加えた。2.5時間後、反応混合物を濾過し、それから攪拌下の水200ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過した。生成物を収集し、乾燥して、2.67gの染料を得た。この粗染料を5%炭酸ナトリウム水溶液で再洗浄し、濾過し、乾燥して、2.44gを得た。融点は125~144℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 828nm ( $\epsilon = 196,000$ )であった。

#### 【0074】染料D-21

化合物A (1.24g、0.002モル)をジメチルホルムアミド (DMF) 10ml中の1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオール・ナトリウム塩 (0.752g、0.004モル)と混合した。この溶液の吸収は、797nmから830nmへ瞬間的にシフトした。反応混合物を濾過し、それからエーテル200ml中に注いだ。溶媒をデカントし、残油をエーテルと水の両方ですすいだ。この油を少量のメタノールで処理して固化し、それから濾過し、イソプロパノールで洗浄して、1.10gの金色結晶を収集した。融点は133~140℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 829nm ( $\epsilon = 197,000$ )であった。

#### 【0075】染料D-22

化合物A (2.48g、0.004モル)を、ジメチルホルムアミド (DMF) 20ml中の1-(4-ヒドロキシフェニル)-1H-テトラゾール-5-チオール (O

RWO OB-1209、1.55 g、0.008モル) および水1ml中の0.32 g水酸化ナトリウムと混合した。この溶液の吸収は、797 nmから829 nmへ瞬間的にシフトした。反応混合物を20分間攪拌し、濾過し、それから5%炭酸カリウム水溶液200 ml中に注いだ。この混合物を2時間攪拌し、濾過した。収集した生成物をアセトン中に入れ、攪拌し、濾過して0.77 gを得た。融点は197℃、 $\lambda_{\max}$  = 829 nm ( $\epsilon$  = 211, 000)であった。アセトンすすぎ液を1%炭酸カリウム水溶液500 ml中に注いで、3時間攪拌し、濾過し、生成物を乾燥して、1.55 gの追加の染料を得た。融点は173~177℃、 $\lambda_{\max}$  = 829 nm ( $\epsilon$  = 203, 000)であった。

#### 【0076】染料D-23

1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオール・ナトリウム塩(1.6 g、0.008モル)をDMF 10 mlと混合した。この混合物に化合物Dの1.47 g (0.002モル)を加えた。反応は瞬間的であった。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル200 ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過した。生成物を収集し、酢酸エチルで再度洗浄し、濾過し、乾燥して、0.50 gの染料を得た。融点は185℃(下降(dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 838 nm ( $\epsilon$  = 164, 000)であった。

#### 【0077】染料D-24

2-メルカプトピリミジン(0.45 g、0.004モル)をDMF 10 mlと混合した。これに、水0.5 g中の水酸化ナトリウム(0.16 g、0.004モル)を加えた。この混合物に化合物Iを2.1 g (0.002モル)加えた。室温で5.5時間攪拌して反応を行った。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル200 ml中に注いだ。一夜攪拌後、この混合物を濾過し、酢酸エチルで2度再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は2.18 g、融点が350℃以上(>350℃(下降(dec)))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 834 nm ( $\epsilon$  = 199, 000)であった。

#### 【0078】染料D-25

2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール・ニカリウム塩(0.23 g、0.001モル)をDMF 20 mlと混合した。この混合物に化合物Iを2.10 g (0.002モル)加えた。室温で5.5時間攪拌し

て反応を行い、それから水1 ml中の水酸化ナトリウム0.33 gを加えた。混合物を室温で16時間攪拌し、それから濾過した。濾液を攪拌下の酢酸エチル200 ml中に注いだ。2時間の攪拌後、この混合物を濾過し、酢酸エチルで再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は2.15 g、融点は301℃(下降(dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 836 nm ( $\epsilon$  = 234, 000)、765 nm ( $\epsilon$  = 134, 000)であった。

#### 【0079】染料D-26

1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオール・ナトリウム塩(0.8 g、0.004モル)をDMF 10 mlと混合した。この混合物に化合物Hの0.91 g (0.001モル)を加えた。反応は瞬間的であった。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル100 ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過した。生成物を収集し、酢酸エチルで再度洗浄し、濾過し、乾燥して、0.55 gの染料を得た。融点は285℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 879 nm ( $\epsilon$  = 252, 000)であった。

#### 【0080】染料D-27

1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオール・ナトリウム塩(0.4 g、0.002モル)をDMF 10 mlと混合した。この混合物に化合物Lを0.6 g (0.00099モル)加えた。室温で6時間攪拌後、反応混合物を濾過した。収集した生成物を酢酸エチルでスラリー化し、濾過し、乾燥して、0.48 gの染料を得た。融点は233~234℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 844 nm ( $\epsilon$  = 209, 000)であった。

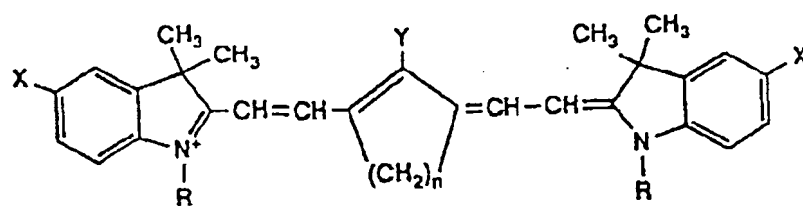
#### 【0081】染料D-28

1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオール・ナトリウム塩(0.42 g、0.002モル)をDMF 10 mlと混合した。この混合物に化合物Nを0.78 g (0.001モル)加えた。室温で1.6時間攪拌後、反応混合物を濾過した。濾液を5%炭酸カリウム水溶液200 ml中に注ぎ、3時間攪拌し、それから濾過し、乾燥して、0.69 gの染料を得た。融点は138~143℃(下降(dec))、 $\lambda_{\max}$  (1%酢酸/メタノール) = 874 nm ( $\epsilon$  = 121, 000)であった。

#### 【0082】

#### 【化8】

## インドレニン

Z  
10

【0083】

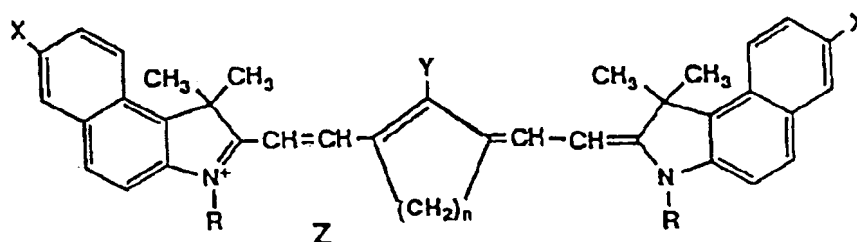
【表1】

DYE	X	R	Y	Z	n	$\lambda_{\text{max}}$ nm ( $\times 10^{-5}$ )
D-1	H	CH <sub>3</sub>	BMTD (2:1)*	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	741 (2.41) 813 (2.07)
D-2	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PYR	(Et <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> )	3	798 (1.69)
D-3	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	MBO	(Et <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> )	3	802 (2.07)
D-4	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SAR	3Na <sup>+</sup>	3	802 (1.49)
D-5	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PYR	3Na <sup>+</sup>	3	803 (1.33)
D-6	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PMT	Na <sup>+</sup>	3	806 (1.69)
D-7	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	MTT	3Na <sup>+</sup>	3	809 (0.83)
D-8	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	MBO	3Na <sup>+</sup>	3	809 (1.48)
D-9	H	CH <sub>3</sub>	AMT	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	811 (1.31)
D-10	H	CH <sub>3</sub>	SAR	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	811 (1.71)
D-11	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PMT	3Na <sup>+</sup>	3	813 (1.96)
D-12	H	CH <sub>3</sub>	BMTD (1:1)**	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	819 (2.57)
D-13	H	CH <sub>3</sub>	PYR	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	819 (2.29)
D-14	H	CH <sub>3</sub>	MBI	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	819 (0.38)
D-15	H	CH <sub>3</sub>	MTT	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	823 (2.18)
D-16	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PYR	(Et <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> )	2	823 (2.19)
D-17	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SAR	3K <sup>+</sup>	2	823 (1.64)
D-18	H	CH <sub>3</sub>	MBO	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	825 (2.11)
D-19	H	CH <sub>3</sub>	MBT	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	825 (1.83)
D-20	H	CH <sub>3</sub>	MMTE	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	828 (1.96)
D-21	H	CH <sub>3</sub>	PMT	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	829 (1.97)
D-22	H	CH <sub>3</sub>	HPMT	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	829 (2.11)
D-23	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PMT	Na <sup>+</sup>	2	838 (1.64)

【0084】

【化9】

## ベンゾインドール



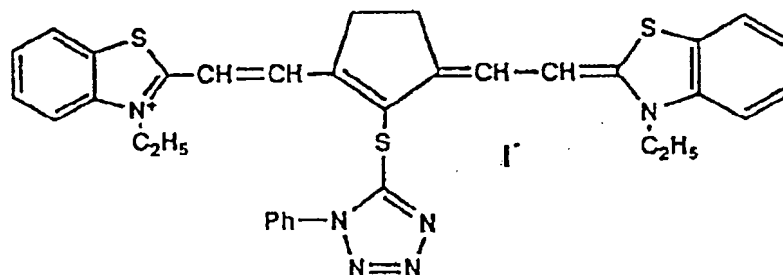
【0085】

50

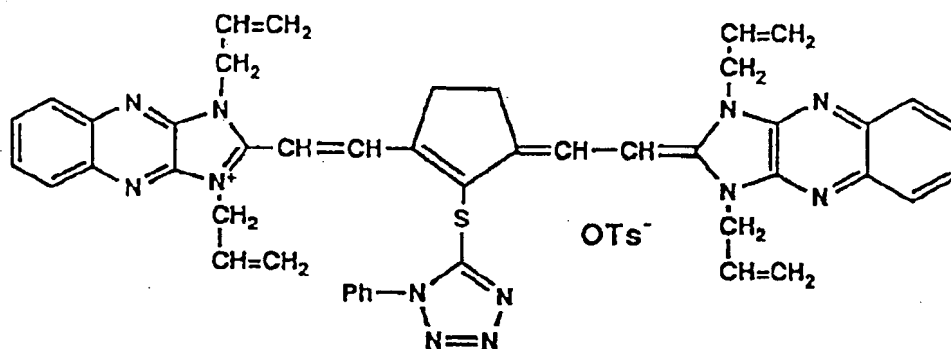
【表2】

DYE	X	R	Y	Z	n	$\lambda_{\max}$ (ex10 <sup>-5</sup> )
D-24	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PYR	3Na <sup>+</sup>	3	834(2.00)
D-25	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BMTD (2:1)*	3Na <sup>+</sup>	3	836 (2.34) 736 (1.33)
D-26	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PMT	Na <sup>+</sup>	2	879 (2.52)

【0086】

【化10】  
ベンゾチアゾールD-27  $\lambda_{\max}$  = 844 nm ( $\epsilon$  = 209,000)

【0087】

【化11】  
キノキサリンD-28  $\lambda_{\max}$  = 874 nm ( $\epsilon$  = 121,000)

【0088】

【実施例】

実施例 1

ハレーション防止裏塗り溶液 (antihalation backing solution) の調製

40 乾燥ゼラチンを水中に冷時浸漬 (cold soaking) し、それから溶解することにより、7%ゼラチン溶液を調製する。この溶液に以下に一覧表にしたような各成分を含有させる。

【0089】

脱イオン水	1900 g
乾燥ゼラチン	200 g
4%ゼラチン水溶液中の	
5%ポリメタクリレートビーズ	50 g
3N硫酸	10 g
トライトン (Triton、登録商標) X-200	

(28%) (ユニオンカーバイド社の商標)	
の16.5%水溶液	100g
レンソデル (Lensodel、登録商標) HB7	
(シェル社の商標)	2g
フルオラッド (Fluorad、登録商標) FC-129	
(3M社の商標) の10.2%水溶液	8g
オキシノールレッド536ピナ (Oxonol Red 536 Pina)	
(リーデル・デ・ハーエン・エー・ジー (Riedel de Haen A.G.) の登録商標) の10%水溶液	25g
3.7%ホルムアルデヒド水溶液	50g
染料の水溶液またはアルコール溶液	250g以下

次に、水中7%ゼラチンを含む上記のように調製された塗布溶液を、アレス (Ailes) の米国特許第2,779,684号に開示されるように適当に下塗りした (subbed) 0.007インチのポリエチレンテレフタレート基板に塗布する。ホルムアルデヒド硬化剤をゼラチン溶液中に加える。この塗布層をフィルム乾燥機に通し、最初に冷風によりゼラチンを硬化し、次に乾燥した温風により水分とアルコールを除去する。得られるハレーション防止層は、平方メートル当り4.0gのゼラチンを含む

む。以下の各表で、符号F、D、J、K、IおよびLは、出発原料類の欄の各化合物類を指す。

【0090】このようなハレーション防止層における各染料類について求めた光学濃度を「表3」に示す。なお、比較化合物L、C-1およびC-2をそれぞれ「化12」, 「化13」および「化14」に示す。

【0091】

【表3】

NIRレーザ波長におけるハレーション防止層の光学濃度

染料	$\lambda_{max}$ nm	量 (mg/m <sup>2</sup> )	光学濃度			
			@ $\lambda_{max}$	780nm	820nm	830nm
F	797	32.7	0.643	0.544	0.425	0.38
D-2	811	33.2	0.561	0.345	0.53	0.425
D-3	816	33.8	0.571	0.33	0.565	0.505
D-6	825	34	0.500	0.29	0.50	0.466
D	823	23.9	0.535	0.245	0.532	0.516
D-16	848	24.5	0.44	0.205	0.298	0.357
J	806	33.8	0.573	0.37	0.427	0.267
D-5	819	34	0.400	0.185	0.397	0.385
D-7	824	50	0.518	0.265	0.511	0.504
D-8	826	35	0.40	0.20	0.4	0.4
D-11	827	26.2	0.339	0.157	0.326	0.337
K	827	34	0.51	0.233	0.495	0.505
C-1	824	24	0.476	0.257	0.474	0.456
I	838	34	0.515	0.255	0.423	0.49
D-24	853	33.9	0.383	0.175	0.255	0.295
D-25	856	34	0.195	0.157	0.141	0.157
D-26	885	16.7	0.235	0.12	0.128	0.131
C-2	839	34	0.284	0.123	0.237	0.268
L	705	93.8	0.198	0.139	0.0725	0.054

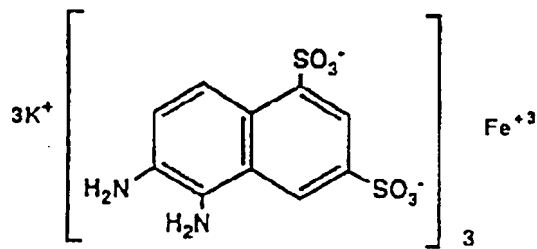
【0092】

【化12】



31

32

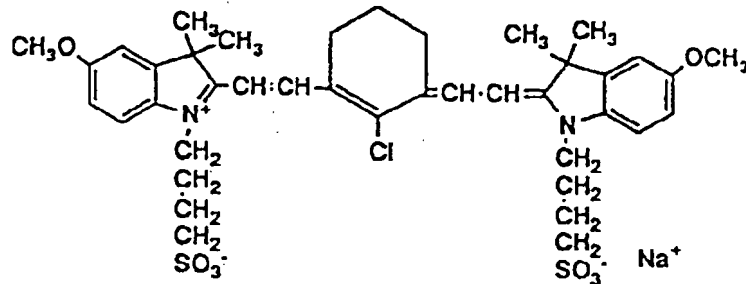


【0093】

【化13】

## 比較化合物 L

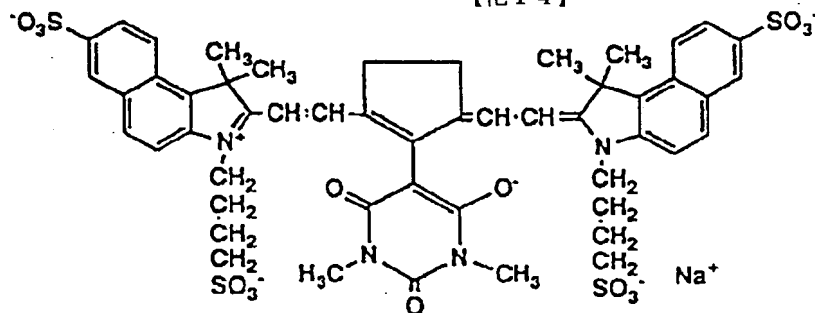
10



## 比較 C-1

【0094】

【化14】



## 比較 C-2

【0095】実施例は、本発明の染料類が周知の比較化合物Lよりも優秀且つ効率的な光吸収特性を有することを明らかに示している。本発明の染料類全てが比較化合物Lより有意に少ない染料の量でより高い光学濃度を与える。このことは、比較化合物Lと較べて遙かに少ない染料量で望ましいハレーション防止光学濃度を得ることができるから、経済的利益を与える。本発明の染料類は、820および830nmで発光するレーザーと共に用いるとより好適でかつ最適にバランスされた吸収を与える。

## 【0096】実施例2

ハレーション防止層を、実施例1と同様にして作成し

た。デュポンMD現像液およびMF定着液 (Du Pont MD developer and MF fixer) 中で34℃、90秒フィルムを処理する (processing) ことにより、後処理汚染 (post processing stain) について各フィルムを試験した。残留染料汚染 (residual dye stain) は、初期光学濃度 (fresh optical density) に対するパーセントで示す。各フィルムの退色は、50℃、相対湿度60%での3日間の加速老化 (accelerated aging) 後の光学濃度パーセントで示す。得られた結果を「表4」に提示する。

## 【0097】

【表4】

## ハレーション防止層の老化結果

染料	$\lambda_{max}$ フィルム (nm)	初期光学 濃度	%汚染	%退色
F	797	0.643	58	95
D-2	811	0.561	24	95
D-3	816	0.571	36	91
D-6	819	0.5	39	97
D	823	0.535	46	53
D-16	848	0.44	17	75
J	804	0.57	9	89
D-5	819	0.408	12	96
D-7	824	0.518	11	104
D-11	827	0.339	18	105
D-8	824	0.4	15	100
K	827	0.51	15	46
C-1	824	0.476	72	86
I	838	0.515	50	108
D-24	853	0.383	32	104
D-25	854	0.195	46	101
D-26	898	0.12	45	60
C-2	839	0.234	63	102

【0098】実施例は、化合物FおよびDに較べて、本発明の染料類が、染料汚染および／または退色特性の改善を与えることを明らかに示している。

【0099】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の染料は、

近赤外線領域に吸収を有し、かつ少量でハレーション防止効果を得ることができるものである。したがって、この染料を用いた写真要素は、後処理により染料を容易に除去できるものである。

【手続補正書】

【提出日】平成6年6月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】「複素環」という用語は、具体的には、写真乳剤類中に存在するタイプを言う。もっと具体的には、複素環とは、複素環中に5～6の原子を含む複素核類を言う。R<sup>3</sup>は、C、N、O、SおよびSeからなる群から選ばれる原子類からなる複素環を表すのが好ましい。写真乳剤類中に存在するタイプの複素環類の具体的に好ましい例は、例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4, 5-ジメチルチアゾール、4, 5-ジフェニルチアゾール、4-(2-チエニル)-チアゾール等のチアゾール系；例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、7-クロロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、6-プロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系；例えば、ナフト[1, 2]チアゾール、ナフト[2, 1]チアゾール、5-メトキシナフト[2, 1]チアゾール、5-エトキシナフト[2, 1]チアゾール、8-メトキシナフト[1, 2]チアゾール、7-メトキシナフト[1, 2]チアゾール等のナフトチアゾール系；例えば、4'-メトキシチアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール等のチアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール系；例えば、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4, 5-ジメチ

アゾール、5-プロモベンゾチアゾール、6-プロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系；例えば、ナフト[1, 2]チアゾール、ナフト[2, 1]チアゾール、5-メトキシナフト[2, 1]チアゾール、5-エトキシナフト[2, 1]チアゾール、8-メトキシナフト[1, 2]チアゾール、7-メトキシナフト[1, 2]チアゾール等のナフトチアゾール系；例えば、4'-メトキシチアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール等のチアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール系；例えば、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4, 5-ジメチ

ルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール等のオキサゾール系；例えば、ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 5-ジメチルベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、5-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール等のベンゾオキサゾール系；例えば、ナフト[1, 2]オキサゾール、ナフト[2, 1]オキサゾール等のナフトオキサゾール系；例えば、4-メチルセリナゾール、4-フェニルセリナゾール等のセリナゾール系；例えば、ベンゾセリナゾール、5-クロロベンゾセリナゾール、5-メチルベンゾセリナゾール、5-メトキシベンゾセリナゾール、5-ヒドロキシベンゾセリナゾール、テトラヒドロベンゾセリナゾール等のベンゾセリナゾール系；例えば、ナフト[1, 2]セリナゾール、ナフト[2, 1]セリナゾール等のナフトセリナゾール系；例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン等のチアゾリン系；例えば、キノリン、3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン等の2-キノリン系；例えば、キノリン、6-メトキシキノリン、7-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン等の4-キノリン系；例えば、イソキノリン、3, 4-ジヒドロイソキノリン等の1-イソキノリン系；例えば、イソキノリン等の3-イソキノリン系；例えば、1, 3-ジエチルベンゾイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系；例えば、3, 3-ジメチルインドリン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、3, 3, 7-トリメチルインドレニン等の3, 3-ジアルキルインドレニン系；例えば、ピリジン、5-メチルピリジン等の2-ピリジン系、および、例えば、ピリジン等の4-ピリジン系；例えば、3, 3-ジメチルベンゾ[e]インドール等の3, 3-ジアルキルベンゾ[e]インドール系；例えば、1-フェニルテトラゾール、1-メチルテトラゾール等のテトラゾール系；例えば、1-フェニルトリアゾール、1-メチルトリアゾール等のトリアゾール系；例えば、ピリミジン等のピリミジン系；例えば、1, 3, 4-チアアジアゾール等のチアアジアゾール系からなる群から選ばれる。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】R<sup>3</sup> が、例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4, 5-ジメチルチアゾール、4, 5-ジフェニルチアゾール、4-(2-チエニル)-チアゾール等のチアゾール系；例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、7-クロロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、6-プロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系；例えば、ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 5-ジメチルベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、5-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール等のベンゾオキサゾール系；例えば、1, 3-ジエチルベンゾイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系；例えば、1-フェニルテトラゾール、1-メチルテトラゾール等のテトラゾール系；例えば、1-フェニルトリアゾール、1-メチルトリアゾール等のトリアゾール系；例えば、ピリミジン等のピリミジン系；例えば、1, 3, 4-チアアジアゾール等のチアアジアゾール系からなる群から選ばれるときに、好ましい化合物が得られる。

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】ここで、「アルキル」という用語は、当業界と一貫した意味で、直鎖状または分岐状の炭化水素基を表すものとして用いられる。ここで、「アリール」という用語は、当業界と一貫した意味で、フェニル基のような芳香環6員環またはナフタレン基のような芳香族10員環を表すものとして用いられる。ここで用いられる「置換アルキル」という用語は、具体的には、スルホネート、カルボキシル、ヒドロキシ、ハロゲン、-OL

(ただし、Lは、炭素原子が1～10のアルキルまたは置換アルキルである)、カルボニルアルキル、アミンまたはアリアルである等の少なくとも一つの基で置換された直鎖状または分岐状アルキルを言う。アルキルにとって最も好ましい置換基は、スルホネートまたはカルボキシルである。ここで用いられる「置換アリアル」という用語は、具体的には、スルホネート、カルボキシル、ヒドロキシ、ハロゲン、-OL (ただし、Lは、炭素原子が1～10のアルキルまたは置換アルキルである)、カルボニルアルキル、アミンまたはアリアルである等の少なくとも一つの基で置換された6または10員環を言う。アリアルにとって最も好ましい置換基は、スルホネートまたはカルボキシルレートである。「芳香族6員環」という用語は、芳香環を形成するに必要なC、N、OおよびSから選ばれる複数の原子を指す。具体的に好ましい例としては、フェニル、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、およびピリダジン等を挙げることができる。「芳香族10員環」という用語は、芳香族10員環を形成するに必要なC、N、OおよびSから選ばれる複数の原子を指す。具体例としては、キノリン、ナフタレン、フトラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン等を挙げることができる。「脂肪族5または6員環」という用語は、脂環 (aliphatic ring) を形成するに必要な複数の元素C、N、OおよびSを指す。具体例としては、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、フラン、ピラン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等を挙げることができる。

#### 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

#### 【0044】化合物F

化合物E (2.16 g、0.0125モル)、化合物B (7.38 g、0.025モル)、および酢酸30 mlを混合した。無水酢酸 (7 ml) を加え、次いで無水酢酸ナトリウム2.05 g (0.025モル) を加えた。この混合物を加熱し、30分間還流し、それから室温に冷却、濾過した。濾液を酢酸エチル300 ml中に注ぎ、3時間放置した。溶媒をデカントし (decanted)、代わりに新しい酢酸エチルを加えた。この混合物を攪拌し、固形物を細かくし、濾過し、残渣を酢酸エチルで2度再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は6.55 g、融点は220℃ (分解 (dec, decomposition))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 782 nm ( $\epsilon = 227,000$ ) であった。

#### 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

#### 【0048】化合物J

化合物E (2.16 g、0.0125モル)、5-スルホ-1-(4-スルホブチル)-2,3,3-トリメチルインドレニウム・分子内塩 (日本感光色素社から市販のNKX-1653、9.38 g、0.025モル)、および酢酸30 mlを混合した。無水酢酸 (7 ml) を加え、次いで無水酢酸ナトリウム4.1 g (0.05モル) を加えた。この混合物を加熱し、20分間還流し、それから室温に冷却、濾過した。濾液を酢酸エチル300 ml中に注ぎ、多量の固形物を沈澱させた。3時間攪拌後、この混合物を濾過し、生成物を一夜かけて酢酸エチル150 ml中に再スラリー化した。濾過・乾燥後、収量は13.55 g、融点は298℃ (分解 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 789 nm ( $\epsilon = 197,000$ ) であった。

#### 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

#### 【0055】染料D-2

2-メルカプトピリミジン (0.3 g、0.0027モル) をDMF 10 mlと混合した。これに、トリエチルアミン (0.27 g、0.0027モル) を加えた。この混合物にさらに、化合物Fを1.0 g (0.00134モル) 加えた。反応は瞬間的であった。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル200 ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過した。生成物を収集し、酢酸エチルで再度洗浄し、濾過し、乾燥して、1.08 gの染料を得た。融点は120～195℃ (分解 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 798 nm ( $\epsilon = 170,000$ ) であった。

#### 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

#### 【0056】染料D-3

2-ベンゾオキサゾールチオール (0.6 g、0.004モル) をDMF 10 mlと混合した。これに、トリエチルアミン (0.4 g、0.004モル) を加えた。この混合物にさらに、化合物Fを1.5 g (0.002モル) 加えた。反応混合物を室温で6.5時間攪拌し、それから濾過し、攪拌下の酢酸エチル200 ml中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過した。生成物を収集し、酢酸エチルで再度洗浄し、濾過し、乾燥して、1.43 gの染料を得た。融点は195～203℃ (分解 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 802 nm

( $\epsilon = 207,000$ )であった。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】染料D-4

4-アセトアミドチオフェノール (0.67 g、0.004モル) をDMF 10 ml と混合した。水 1 ml 中の水酸化ナトリウム (0.32 g、0.008モル) を加えた。この混合物に化合物Jを1.91 g (0.002モル) 加えた。室温で40分間攪拌し、反応を行った。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル 200 ml 中に注いだ。1時間の攪拌後、この混合物を濾過し、酢酸エチルで再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は2.54 g、融点は245~258℃、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 801 nm ( $\epsilon = 128,000$ ) であった。生成物1 g を酢酸エチル中にスラリー化し、濃塩酸 1 ml を加えて凝固させ、溶媒をデカントし、残渣をメタノール中に再溶解し、より純度の高いサンプルを得た。メタノール溶液を攪拌下の酢酸エチル 100 ml 中に注いだ。3時間攪拌後、沈澱物を濾過により収集し、酢酸エチルで洗浄し、乾燥して、0.87 g の収量を得た。融点は272℃ (分解 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 802 nm ( $\epsilon = 149,000$ ) であった。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】染料D-5

2-メルカプトピリミジン (0.45 g、0.004モル) をDMF 10 ml と混合した。これに、水 0.5 g 中の水酸化ナトリウム (0.16 g、0.004モル) を加えた。この混合物にさらに、化合物Jを1.91 g (0.002モル) 加えた。室温で2時間攪拌して反応を行った。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル 200 ml 中に注いだ。2時間の攪拌後、この混合物を濾過し、酢酸エチルで再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は2.12 g、融点は310℃ (分解 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 803 nm ( $\epsilon = 133,000$ ) であった。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正内容】

【0059】染料D-6

1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオール・ナ

トリウム塩 (0.8 g、0.004モル) をDMF 10 ml と混合した。この混合物に化合物Fを1.5 g

(0.002モル) 加えた。反応混合物を室温で4時間攪拌し、それから濾過し、その後攪拌下の酢酸エチル 200 ml 中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過した。生成物を収集し、酢酸エチルで再度洗浄し、濾過し、乾燥して、1.64 g の染料を得た。融点は180℃ (分解 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 806 nm ( $\epsilon = 169,000$ ) であった。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】染料D-7

4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール (0.46 g、0.004モル) をDMF 20 ml と混合した。これに、水 1 ml 中の水酸化ナトリウム (0.16 g、0.004モル) を加えた。この混合物にさらに、化合物Jを1.91 g (0.002モル) 加えた。室温で1時間攪拌して反応を行った。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル 200 ml 中に注いだ。1時間の攪拌後、この混合物を濾過し、酢酸エチルで再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は1.75 g、融点は310℃ (分解 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 809 nm ( $\epsilon = 84,000$ ) であった。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】染料D-8

2-ベンゾオキサゾールチオール (0.61 g、0.004モル) をDMF 10 ml と混合した。これに、水 0.5 ml 中の水酸化ナトリウム (0.16 g、0.004モル) を加えた。この混合物にさらに、化合物Jを1.91 g (0.002モル) 加えた。室温で3.5時間攪拌して反応を行った。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル 200 ml 中に注いだ。2時間の攪拌後、この混合物を濾過し、酢酸エチルで再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は1.71 g、融点は325℃ (分解 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 809 nm ( $\epsilon = 148,000$ ) であった。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正内容】

【0064】染料D-11

1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオール・ナトリウム塩 (0.80 g、0.004 モル) をDMF 10 ml と混合した。この混合物に化合物Jを1.91 g (0.002 モル) 加えた。室温で27時間攪拌して反応を行った。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル200 ml 中に注いだ。3時間の攪拌後、この混合物を濾過し、酢酸エチルで再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は0.80 g、融点は300℃ (分解 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 813 nm ( $\epsilon = 196, 000$ ) であった。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】染料D-23

1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオール・ナトリウム塩 (1.6 g、0.008 モル) をDMF 10 ml と混合した。この混合物に化合物Dの1.47 g (0.002 モル) を加えた。反応は瞬間的であった。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル200 ml 中に注いだ。60分間の攪拌後、この混合物を濾過した。生成物を収集し、酢酸エチルで再度洗浄し、濾過し、乾燥して、0.50 g の染料を得た。融点は185℃ (分解 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 838 nm ( $\epsilon = 164, 000$ ) であった。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正内容】

【0077】染料D-24

2-メルカプトピリミジン (0.45 g、0.004 モル) をDMF 10 ml と混合した。これに、水0.5 g 中の水酸化ナトリウム (0.16 g、0.004 モル) を加えた。この混合物に化合物Iを2.1 g (0.002 モル) 加えた。室温で5.5時間攪拌して反応を行った。反応混合物を濾過し、それから攪拌下の酢酸エチル

200 ml 中に注いだ。一夜攪拌後、この混合物を濾過し、酢酸エチルで2度再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は2.18 g、融点が350℃以上 (>350℃ (分解 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 834 nm ( $\epsilon = 199, 000$ ) であった。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】染料D-25

2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール・ニカリウム塩 (0.23 g、0.001 モル) をDMF 20 ml と混合した。この混合物に化合物Iを2.10 g (0.002 モル) 加えた。室温で5.5時間攪拌して反応を行い、それから水1 ml 中の水酸化ナトリウム 0.33 g を加えた。混合物を室温で16時間攪拌し、それから濾過した。濾液を攪拌下の酢酸エチル200 ml 中に注いだ。2時間の攪拌後、この混合物を濾過し、酢酸エチルで再スラリー化した。濾過および乾燥後、収量は2.15 g、融点は301℃ (分解 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (メタノール) = 836 nm ( $\epsilon = 234, 000$ )、765 nm ( $\epsilon = 134, 000$ ) であった。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正内容】

【0081】染料D-28

1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオール・ナトリウム塩 (0.42 g、0.002 モル) をDMF 10 ml と混合した。この混合物に化合物Nを0.78 g (0.001 モル) 加えた。室温で1.6時間攪拌後、反応混合物を濾過した。濾液を5%炭酸カリウム水溶液200 ml 中に注ぎ、3時間攪拌し、それから濾過し、乾燥して、0.69 g の染料を得た。融点は138~143℃ (分解 (dec))、 $\lambda_{\max}$  (1%酢酸/メタノール) = 874 nm ( $\epsilon = 121, 000$ ) であった。

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス シェルホルン  
ドイツ ディー-6078 ニュー アイゼン  
バーク ドルンホーフシュトラッセ 10

(72)発明者 グレゴリー チャールズ ウィード  
アメリカ合衆国 18848 ペンシルベニア  
州 トワンダ アールディー 1 ボックス 87